

Сергей НЕСТЕРЕНКО, Леонид БАННИКОВ

ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ БЕССТОЧНОГО ОБОРОТНОГО ЦИКЛА ВОДОСНАБЖЕНИЯ

*Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова
ул. Маршала Бажанова, 17, г. Харьков, 61002. E-mail: nester.hnamg@gmail.com
ГП "УХИН"
ул. Веснина, 7, г. Харьков, 61023*

Sergey NESTERENKO, Leonid BANNIKOV

PROBLEMS OF CORROSION IN OPERATION OF THE CLOSED LOOP WATER COOLING CYCLE

*O.M. Beketov National University of Urban Economy
17, Marshal Bazhanov Str., Kharkiv, 61002, Ukraine. E-mail: nester.hnamg@gmail.com
SE "UKHIN"
7, Vesnina Str., Kharkiv, 61023, Ukraine*

ABSTRACT

Development of closed loop cooling circulating cycles is an vital task for coke-chemical enterprises due to the presence of excess water of coking processes and the presence of polluting substances. In this study, the experience and problems of operation of the closed loop of water cooling cycle of PJSC "Zaporozhkoks" are considered. In view of the widespread use of fecal and rain waters to supplement the circulating cycles, additional problems arise concerning the processes of corrosion, formation of suspended matter and bio fouling. The carried out technological modernization have shown on necessity of wide implementation of filtration actions, and also use of biocides and corrosion inhibitors. The selection of an inhibitory composition for reducing the corrosive activity of recycled water has been carried out, and a reagent has been selected to maintain the necessary pH of the water. The minimum content of chlorides in the water circulating system is established, which allows the safe operation of spiral and plate heat exchangers.

KEY WORDS: *cooling water, corrosion activity, corrosion rate, inhibitory composition, three-layer fast filters, hydraulic resistance.*

ВСТУПЛЕНИЕ

Оборотный цикл отдельных коксохимпредприятий является закрытым. Это несомненное и весьма важное достижение в реализации экологических мероприятий. Имеющийся опыт продолжительной эксплуатации бессточного оборотного цикла показал необходимость обобщения накопленных данных с целью некоторого улучшения показателей качества оборотной воды. Кроме того, проводимая модернизация оборудования предусматривает, в частности, ввод в эксплуатацию высокоэффективных теплообменников, что выдвигает новые требования к качеству оборотной воды [1]. Одним из актуальных направлений повышения существующего качества воды оборотного цикла является снижение коррозионной активности оборотной воды, удаление взвешенных дисперсных частиц, устранение биообрастаний [2, 3].

Целью настоящего исследования является разработка мероприятий по внедрению технических решений по эффективной эксплуатации оборотных закрытых циклов коксохимического завода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Коррозионную активность оборотной воды цикла ПГХ определяли потенциометрическим методом, на базе потенциостата EP-20A, автоматически управляемого программой с помо-

щью компьютера. Прибор состоит из блока питания ($\pm 5V$, $+3.3V$), платы с микроконтроллером EFM8LB12F64 (SiliconLabs) с интегрированным 14-разрядным аналого-цифровым преобразователем (ADC), который обеспечивает измерение напряжения и токов, 16-разрядным цифроаналоговым преобразователем (DAC8581), операционными усилителями согласования уровней, а также адаптера COM-USB для обмена данными с компьютером. Измерения проводились в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными электродами при свободном доступе кислорода в ячейку. Значения электродных потенциалов измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Образцом для испытания являлся электрод, изготовленный из конструкционной стали Ст.3.

Определение содержания и размеров взвешенных частиц в оборотном цикле ПГХ проводили с помощью лабораторных мелко тканых сит СЛМ-300. Определяли количество взвешенных частиц в воде, а также их состав и зольность. Химический состав взвешенных частиц проводили с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1. приведены показатели качества оборотной воды. Анализ воды показал достаточно большое содержание хлоридов, сульфатов, а также высокое содержание плотного остатка и взвешенных веществ. Значительное содержание общего железа ($15...18 \text{ mg/dm}^3$) в оборотной воде подтверждает ее высокую коррозионную активность. Отмечено высокое содержание взвешенных веществ $25...30 \text{ mg/dm}^3$. Расчет индекса Ланжелье по СНИПу показывает, что при температуре $40...45 \text{ }^\circ\text{C}$ охлаждающая вода оборотного цикла имеет положительное значение в пределах $(0,1-0,5)$, что свидетельствует о слабонакипном режиме работы цикла. Скорость коррозии углеродистой стали в оборотной воде цикла ПГХ при $50 \text{ }^\circ\text{C}$, определенная на основе электрохимических испытаний и гравиметрических исследований, составила $0,6...0,8 \text{ mm/year}$.

Таблица 1. Качество оборотной воды предприятия

Table 1. Return water quality of the enterprise

| Показатели | Единица измерения | Цикл ПГХ (оборотное водоснабжение) | | Подпиточная вода из радиального смесителя |
|----------------------|---------------------|------------------------------------|------|---|
| | | 1 | 2 | |
| 1 | 2 | 4 | 5 | 6 |
| рН | mg/dm^3 | 7,42 | 7,45 | 7,44 |
| Сульфаты | mg/dm^3 | 480 | 492 | 298 |
| Хлориды | mg/dm^3 | 321 | 322 | 194,5 |
| Плотный остаток | mg/dm^3 | 2310 | 2250 | 1380 |
| Смолы и масла | mg/dm^3 | – | – | – |
| Жесткость общая | mg-eq/dm^3 | 13,75 | 13,2 | 10,8 |
| Жесткость кальциевая | mg-eq/dm^3 | 8,75 | 8,75 | 6,6 |
| Жесткость магниевая | mg-eq/dm^3 | 5,0 | 5,1 | 4,2 |
| Щелочность | mg-eq/dm^3 | 1,05 | 1,0 | 3,0 |
| Железо | mg/dm^3 | 16,8 | 16,8 | 14,0 |
| Взвешенные в-ва | mg/dm^3 | 26,8 | 25,4 | 15,0 |
| Аммиак общий | mg/dm^3 | – | – | - |
| Фенолы | mg/dm^3 | 1,90 | 1,84 | 4,6 |
| Роданиды | mg/dm^3 | 2,1 | 1,9 | 2,9 |

Химический состав взвешенных частиц очень сложен и включает железо, кремний, кальций, а также многие микроэлементы – серу, фосфор, мышьяк, алюминий. Анализ состава золы отложений показал присутствие в основном индикаторов коррозии материалов оборудования. Также в состав золы входят частицы минеральных компонентов почвы и накипных отложений. По внешнему виду и содержанию влаги, можно предположить, что частицы размером меньше $100 \text{ }\mu\text{m}$ имеют бактериальную природу биопленки. Способность формировать биопленки является составной частью жизненного цикла большинства микроорганизмов [4].

В процессе работы опытной установки по оценке эффективности работы зернистых фильтров было отмечено высокую эффективность удаления взвешенных частиц. Определяемое количество взвешенных частиц в осветленной пробе уменьшилось в 3–4 раза.

Исследования по подбору ингибиторов для оборотной воды проводили в средах ЧАО “ЗАПОРОЖКОКС”, т.к. в этом случае можно было пользоваться пробами, отобранными непосредственно из системы оборотного водоснабжения, где проводились промышленные испытания. Гексаметафосфат натрия (полифосфат) смещает стационарный потенциал в отрицательную область, что вызывает уменьшение катодного тока. Так как процесс коррозии в исследуемой среде контролируется преимущественно катодной реакцией, то применение такого ингибитора приводит к наиболее значительному снижению активности среды. Наилучшие результаты получены при использовании смеси гексаметафосфата (полифосфата) с жидким стеклом – ингибитором катодного и смешанного действия.

Электрохимические измерения проводили по методике, описанной выше. Так как защитное действие ингибиторов проявляется только после формирования защитной пленки, которое может протекать от нескольких минут до нескольких часов, перед каждым измерением электрод выдерживали в растворе 16...20 h.

Поляризационные кривые, полученные при испытании ингибиторов при 50 °С, представлены на рис. 1, 2. Анализ поляризационных кривых показывает, что добавки жидкого стекла в количестве 0,01...0,05 % приводит к сдвигу потенциала свободной коррозии в анодную область. Так прибавление к оборотной воде 0,05 % жидкого стекла приводит к снижению тока коррозии с 107 до 32 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (рис.1). Добавление к жидкому стеклу полифосфата натрия резко снижает ток коррозии до 7...9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (рис. 2). Для подтверждения полученных данных были выполнены гравиметрические исследования. Результаты испытаний приведены в табл. 2. Установлено, что в смеси вод из испытанных неорганических ингибиторов лучшим защитным действием обладает смесь гексаметафосфата натрия и жидкого стекла [5].

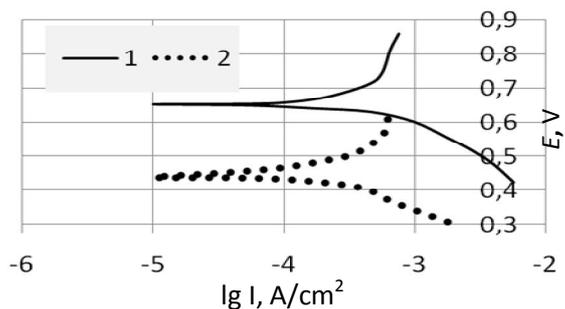


Рис. 1. Защитное действие жидкого стекла в смеси вод ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС» на стали Вст3: 1 – оборотная вода; 2 – оборотная вода + жидкое стекло – 0,05 %.

Fig. 1. The protective effect of liquid glass in the water mixture of PJSC "ZAPOROZHKOXS" on the Vst3 steel: 1 – circulating water; 2 – turn water + liquid glass – 0,05%.

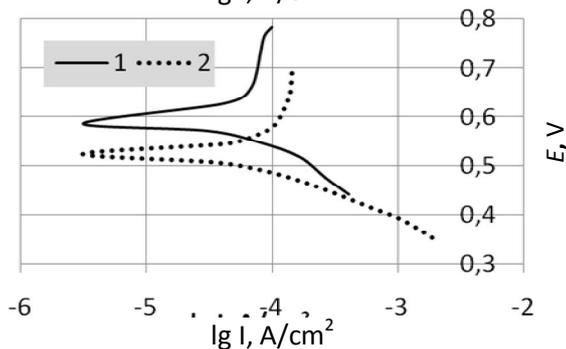


Рис. 2. Защитное действие смесей ингибиторов в оборотной воде ЧАО “ЗАПОРОЖКОКС” на стали Вст3: 1 – оборотная вода + $(\text{NaPO}_3)_6$ – 0,01 % + жидкое стекло – 0,05 %; 2 – оборотная вода + $(\text{NaPO}_3)_6$ – 0,01 % + Na_2SiO_3 – 0,01 %.

Fig. 2. Protective effect of mixtures of inhibitors in recycled water of PJSC “ZAPOROZHKOXS” on the Vst3 steel: 1 – circulating water + $(\text{NaPO}_3)_6$ – 0,01% + liquid glass – 0,05%; 2 – circulating water + $(\text{NaPO}_3)_6$ – 0,01% + Na_2SiO_3 – 0,01%.

Современное высокоэффективное теплообменное оборудование, применяемое для охлаждения газа и технологических сред, требует использования оборотной воды с низким содержанием хлоридов ($200...300 \text{ mg}/\text{dm}^3$) и взвешенных частиц ($2...5 \text{ mg}/\text{dm}^3$), а также применения ингибиторов коррозии.

Механизм возникновения и протекания коррозии с активацией через питтинг, язву или щель идентичен и определяется работой мощного гальванического элемента – анод–дно поражения, катод–пассивная поверхность, не подвергшаяся активации. Для исследования была отобрана проба оборотной воды ЧАО “ЗАПОРОЖКОКС”. Содержание ионов хлора составляло

360 mg/dm³, ионов SO₄²⁻ – 340 mg/dm³, pH = 6,8. Исследовали анодное поведение сталей 08X13, 12X18H10T, 10X17H13M2T при температуре 50 °C на стенке.

Таблица 2. Результаты испытаний ингибиторов коррозии на стали Вст3 при 50°C

Table 2. Test results of corrosion inhibitors on Vst3 steel at 50°C

| Ингибитор | Скорость коррозии, mm/year | Z, % | Характер коррозии |
|---|----------------------------|------|-------------------|
| Без ингибитора | 0,372 | | Равномерная |
| Жидкое стекло | | | |
| 0,5 % | 0,023 | 94 | Неравномерная |
| 0,3 % | 0,05 | 86,6 | -//- |
| 0,01 % | 0,12 | 67,7 | Неравномерная |
| (NaPO ₃) ₆ | | | Равномерная |
| 0,02 % | 0,036 | 90,3 | |
| 0,01 % | 0,024 | 94 | Равномерная |
| (NaPO ₃) ₆ +Жидкое | | | -//- |
| стекло | 0,25 | 33 | Равномерная |
| 0,01 % + 0,01 % | 0,014 | 96 | -//- |

Наиболее сложное и критическое положение возникает при эксплуатации спиральных и пластинчатых теплообменников. Анализ причин разрушения пластин показывает, что основной причиной является щелевая коррозия.

Результаты показали, что сталь 08X13 подвергается язвенному разрушению уже при потенциале свободной коррозии, так как разность между потенциалом репассивации питтинга ($\Phi_{рп}$) и потенциалом свободной коррозии ($\Phi_{св.к.}$) меньше 0,05 V ($\Delta\Phi = \Phi_{рп} - \Phi_{св.к.} < 0,05$ V) [6]. Также язвенному разрушению подвергается сталь 12X18H10T в щели. И только сталь 10X17H13M2T обладает достаточной стойкостью к активации в щели (табл. 3).

Таблица 3. Параметры активации металлов в щели

Table 3. Parameters of activation of metals in the gap

| Марка материала | Потенциалы (Φ), V | | | | | |
|-----------------|--------------------------|-------------|----------------|----------------|---------------|--|
| | $\Phi_{св.кор}$ | $\Phi_{по}$ | $\Phi_{рп.по}$ | $\Phi_{акт.щ}$ | $\Phi_{рп.щ}$ | $\Delta\Phi = \Phi_{рп.щ} - \Phi_{св.кор}$ |
| 10X17H13M2T | 0,04 | 1,1 | 0,42 | 0,37 | 0,37 | 0,33 |
| 12X18H10T | -0,015 | 1,0 | 0,25 | 0,25 | -0,11 | -0,09 |
| 08X13 | -0,020 | 0,2 | -0,15 | 0,05 | -0,25 | -0,23 |

$\Phi_{св.кор}$ – потенциал свободной коррозии; $\Phi_{рп.по}$ – потенциал репассивации; $\Phi_{по}$ – потенциал питтингообразования; $\Phi_{акт.щ}$ – потенциал активации щели; $\Phi_{рп.щ}$ – потенциал репассивации щели.

Процесс активного разрушения металла в щели протекает до потенциала репассивации, отрицательнее этого потенциала металл коррозионно стоек как в объеме, так и в щели. Разность потенциалов репассивации в щели и потенциала свободной коррозии является основой при выборе коррозионностойких материалов для рекомендации пластинчатых теплообменников. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что повышение коэффициента упаривания и сброс в оборотные циклы водопотребления высокосолевых стоков нецелесообразно, ввиду усиления щелевой коррозии в современных теплообменных аппаратах. Допустимое содержание хлоридов, определенное экспериментально на основе испытаний образцов-свидетелей из стали 10X17H13M2T на модельной установке, составляет 400 mg/l. Из литературных данных содержание взвешенных частиц в оборотной воде должно находиться на уровне 2...5 mg/dm³. Для снижения их содержания необходимо проводить фильтрацию и обработку подпиточной воды хлором. При отрицательном индексе насыщения воды карбонатом кальция для получения стабильной воды следует предусматривать ее обработку щелочными реагентами (известью, содой), полифосфатом натрия совместно с жидким стеклом.

ВЫВОДЫ

1. Обратная вода ЧАО „ЗАПОРОЖКОКС” обладает высокой коррозионной активностью ($0,6...0,8 \text{ g/m}^2 \times \text{h}$) при температуре $40...55^\circ\text{C}$, что приводит к коррозионному разрушению труб из углеродистой стали, в частности, верхних секций ПГХ. Индекс Ланжелье имеет значение $0,1-0,5$, что подтверждает слабонакипный режим.

2. На основании проведенных исследований по протеканию щелевой коррозии пластинчатых и спиральных теплообменников показано, что повышение коэффициента упаривания и сброс в оборотные циклы водопотребления высокосолевых стоков нецелесообразен, ввиду усиления щелевой коррозии в современных теплообменных аппаратах.

3. Установлено, что наиболее эффективной ингибиторной композицией является использование полифосфатов ($5...10 \text{ mg/dm}^3$) и силикатов ($29...30 \text{ mg/dm}^3$). Для поддержания рН в пределах $7...8$ необходимо использовать оксид кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Внедрение технологии бессточного замкнутого оборотного водоснабжения ОАО «Запорожкокс» / Г.С. Пантелеят, Г.В. Слепцов, Е.С. Лисогор, В.Н. Рубчевский // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – № 12. – С. 1314.
2. Аксенов В.И. Водное хозяйство промышленных предприятий. Справочник. Книга 4. М.: “Теплотехник”, 2007. – 239 с.
3. Водное хозяйство промышленных предприятий. Книга 2. / Под редакцией Аксенова В.И. – М., “Теплотехник”, 2005. – С. 160–213.
4. Nesterenko S.V., Tkachev V.A., Smilka E.P. Reducing the Corrosion Losses of Metals when Using Phenolic Wastewater in Coke Plant Cooling Systems // Coke and Chemistry. – 2013. – Vol. 56, No. 8 – P. 286–291.
5. Пат. 109035 України на винахід МПК C23F 11/18, C02F 1/50. Композиція для запобігання корозії металів в оборотних системах та спосіб утилізації стічних вод промислових підприємств, які містять амонійний азот / Нестеренко С.В., Смілка О.П., Григоров В.І., Канцедал Л.Д., Банніков Л.П., Ткачов В.О.; заявник і власник ХНУМГ ім. О. М. Бекетова; заявл. 12.06.2013; опубл. 10.07.2015, Бюл. № 13.
6. Качанов В.А., Нестеренко С.В. Исследование склонности к точечно-язвенной и щелевой коррозии стали 12X18H10T в растворах хлоридов // Коррозия: Материалы, защита. – М., 2012. – № 6. – С. 6–12.